

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
1 septembre 2005 (01.09.2005)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2005/080312 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
C07C 69/716, D06M 13/188

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2005/000123

(22) Date de dépôt international :
20 janvier 2005 (20.01.2005)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0400666 23 janvier 2004 (23.01.2004) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
ISOCHEM [FR/FR]; 9, rue Lavoisier, F-91170 Vert-le-Petit (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **FER-
RUCIO, Laurence** [FR/FR]; 30, Domaine du Guichet,
F-91810 Vert le Grand (FR). **IERNO, Hélène** [FR/FR]; 6,
rue Maurice Boyau, F-91220 Breteigny sur Orge (FR).

(74) Mandataires : **MARTIN, Jean-Jacques** etc.; Cabinet
Regimbeau, 20, rue de Chazelles, F-75847 Paris Cedex 17
(FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclaration en vertu de la règle 4.17 :

— relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)) pour US seulement

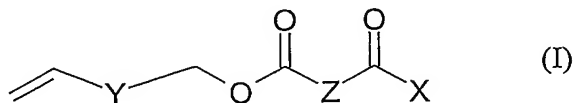
Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: ACTIVE UNSATURATED ESTERS, METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF, AND USE OF THE SAME

(54) Titre : ESTERS INSATURES ACTIVES, PROCEDE DE FABRICATION ET UTILISATION



(57) Abstract: The invention relates to a compound of formula (I) wherein X represents an activating radical such as a chlorine atom or imidazolyl, Y represents a saturated aliphatic C₆-C₂₀ radical, and Z represents an aliphatic C₂-C₁₀ radical. The invention also relates to a method for synthesising the compound of formula

(I), according to which the compound of formula (II) is formed by the reaction between an alcohol and an acid anhydride, and by the activation of the carbonyl function. Furthermore, the invention relates to the use of the compound of formula (I) for increasing the hydrophobic character of polymers comprising amine and/or hydroxyl functions by means of grafting, and to a support based on natural textile fibres onto which the compound of formula (I) is grafted.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un composé de formule (I) dans laquelle X représente un groupement activant, tel qu'un atome de chlore ou que l'imidazolyl, Y représente un radical aliphatique en C₆-C₂₀ saturé et Z représente un radical aliphatique en C₂-C₁₀. La présente invention concerne également un procédé de synthèse du composé de formule (I) consistant en la formation du composé de formule (II) par réaction entre un alcool et un anhydride d'acide, puis activation de la fonction carbonyle. La présente invention concerne enfin l'utilisation du composé de formule (I) pour augmenter le caractère hydrophobe de polymères comportant des fonctions amines et/ou hydroxyles par greffage ainsi qu'un support à base de fibres textiles naturelles sur lequel est greffé le composé de formule (I).

WO 2005/080312 A1

Esters insaturés activés, procédé de fabrication et utilisation

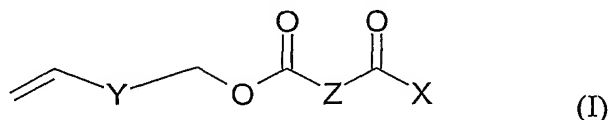
La présente invention concerne de nouveaux esters insaturés activés qui par greffage
5 permettent notamment une augmentation du caractère hydrophobe de polymères fonctionnels.

Les polymères ne possèdent pas toujours des propriétés de surface idéalement adaptées à leur utilisation finale (domaine biomédical, adhésion, techniques séparatives, etc.). Le greffage est une technique permettant de fixer, directement ou indirectement, par liaison
10 covalente à la surface d'un polymère, une ou plusieurs molécules choisies pour leurs propriétés spécifiques. Le greffage modifie donc la chimie de surface du polymère et par là même son comportement de surface. Le polymère possède ainsi de nouvelles propriétés mieux adaptées.

Il est connu que les propriétés physico-chimiques des polymères fonctionnels peuvent être modifiées par greffage sur ces polymères de molécules chimiques. En fonction de la nature de la molécule greffée, les propriétés hydrophiles ou hydrophobes du polymère vont être modifiées, de plus la réactivité du polymère greffé peut également être modifiée si ladite molécule chimique présente des groupements fonctionnels susceptibles de
20 réagir.

L'homme du métier est toujours à la recherche de nouvelles molécules, susceptibles d'être greffées sur un polymère fonctionnel, pour modifier son caractère hydrophobe et/ou sa réactivité.

25 La présente invention concerne des composés de formule (I).



dans laquelle

X représente un groupement activant la fonction carbonyle située en alpha ;

Y représente un radical aliphatique saturé en C₆-C₂₀, linéaire ou ramifié, éventuellement
30 substitué par un ou plusieurs radicaux alcoxy en C₁-C₁₀ ; et

Z représente un radical aliphatique en C₂-C₁₀ linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé.

Au sens de la présente invention, on entend par groupement activant un groupement électroattracteur ou un groupement électronégatif ayant un effet inductif attracteur et/ou un effet mésomère attracteur. Ce groupement électroattracteur ou électronégatif permet ainsi d'accroître le caractère électrophile du groupement carbonyle, situé en alpha. Ce groupement activant permet d'une part d'augmenter l'électrophilie du carbonyle, donc sa réactivité, et d'autre part de stabiliser l'anion obtenu par départ de ce groupe. Le groupement activant est en général également un bon groupe partant.

Comme exemple de groupement activant, on peut notamment citer les halogènes (on aura alors un halogénure d'acide), les carboxylates (on aura alors un anhydride d'acide), les phénols éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes électroattracteur, les hydroxylamines substituées ou les hétérocycles azotés tels que l'imidazole ou le tétrazole. Par contre, dans le cadre de la présente invention, les radicaux alkoxy ne sont pas des groupements activants.

Dans le cadre de la présente invention, on désignera par l'expression « fonction carbonyle activée » la fonction carbonyle du composé de formule (I) située en alpha du groupement activant.

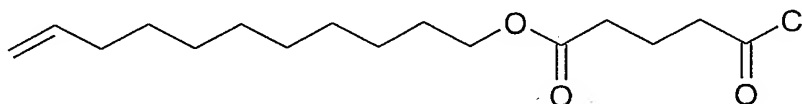
Au sens de la présente invention, on entend par l'expression « radical aliphatique insaturé » de préférence un radical alcényle.

Selon une variante de l'invention, X représente un atome d'halogène, en particulier de chlore, de brome ou de fluor, encore plus avantageusement un atome de chlore. En raison de l'instabilité des iodures d'acides, on préfère ne pas utiliser de composés dans lesquels X représente un atome d'iode. Lorsque X représente un atome de chlore, de brome ou de fluor, il active la fonction carbonyle située en alpha par un effet inductif attracteur.

Selon une autre variante de l'invention, X représente un groupement activant choisi dans le groupe constitué par un radical hétérocyclique azoté conjugué, tel que le radical imidazolyle, un radical R-C(O)-O-, tel que le radical pivaloyloxy, un radical R-O-C(O)-O-, dans lequel R représente un radical alkyle linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé en C₁-C₆, tel que le radical tertibutyle, isobutyle, isopropényle, néopentyle.

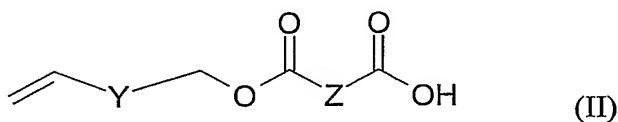
Y représente avantageusement un radical -(CH₂)_n- dans lequel n vaut 6 à 20, avantageusement 6 à 15. Dans le cadre de la présente invention, Z représente avantageusement un radical aliphatique en C₂-C₆, encore plus avantageusement un radical aliphatique choisi dans le groupe constitué par les radicaux -(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-, -

CH₂-CH(CH₃)-CH₂- et -CH₂-C(CH₃)₂-CH₂-. Un composé avantageux selon la présente invention est un composé pour lequel Z représente le radical aliphatique -(CH₂)₃- et Y représente le radical octanediyle, de formule -(CH₂)₈-. Le composé préféré selon la présente invention est l'acide pentanedioïque monoundec-10-ényl ester monochlorure, encore dénommé le monoundec-10-ényl ester, monochlorure de l'acide pentandioïque de formule :



Le composé selon l'invention, de formule (I), est particulièrement intéressant du fait que ses deux extrémités sont ensuite susceptibles de réagir avec des composés fonctionnels. En effet, la fonction carbonyle activée et la liaison vinylique sont très réactives.

La présente invention concerne également, en tant que produits intermédiaires, des composés de formule (II)



dans laquelle

Y représente un radical aliphatique saturé en C₆-C₂₀, linéaire ou ramifié, éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux alcoxy en C₁-C₁₀ ; et

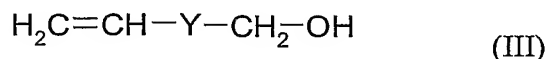
Z représente un radical aliphatique en C₂-C₁₀ linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé.

Y représente avantageusement un radical -(CH₂)_n- dans lequel n vaut 6 à 20, avantageusement 6 à 15. Dans le cadre de la présente invention, Z représente avantageusement un radical aliphatique en C₂-C₆, encore plus avantageusement un radical aliphatique choisi dans le groupe constitué par les radicaux -(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-, -CH₂-CH(CH₃)-CH₂- et -CH₂-C(CH₃)₂-CH₂-. Un composé avantageux selon la présente invention est un composé pour lequel Z représente le radical aliphatique -(CH₂)₃- et Y représente le radical octanediyle, de formule -(CH₂)₈-.

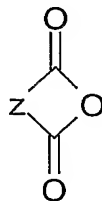
Les composés de formule (II) sont utilisés en tant que produits intermédiaires, pour la fabrication des composés de formule (I). La fonction acide carboxylique, qui n'est pas suffisamment réactive pour réagir notamment avec des fonctions amines et/ou hydroxyles de polymères par exemple, est ensuite activée.

La présente invention concerne également un procédé de synthèse du composé de formule (I) selon l'invention, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes successives suivantes :

- a) formation d'un acide de formule (II) par réaction d'acylation d'un alcool
5 de formule (III)



avec un anhydride d'acide de formule (IV)



(IV)

dans lesquelles Y, Z et n ont les même significations que celles données pour la formule
10 (I) ;

- b) formation du produit de formule (I) par substitution du radical -OH de l'acide de formule (II) par un radical X, où X a le même signification que celle donnée pour la formule (I).

La réaction de synthèse de l'étape a) est avantageusement réalisée par mélange de
15 l'anhydride d'acide de formule (IV) et de l'alcool de formule (III) à une température comprise entre 80 et 120°C. Suite à ce mélange, le milieu réactionnel est avantageusement maintenu à une température comprise entre 70 et 120°C pendant une période de temps variant généralement de 30 minutes à 5 heures.

L'anhydride d'acide de formule (IV) est avantageusement choisi dans le groupe constitué
20 par l'anhydride succinique, l'anhydride glutarique, l'anhydride 3-méthyl-glutarique et l'anhydride 3,3-diméthyl-glutarique.

Selon une variante de l'invention, X représente un atome d'halogène, de préférence de chlore, de brome ou de fluor, encore plus avantageusement un atome de chlore. Lorsque X représente un atome de chlore, on utilise avantageusement à l'étape b) un agent de
25 chloruration choisi dans le groupe constitué par le phosgène, le diphosgène, le triphosgène, le chlorure de thionyle et le chlorure d'oxalyle. Lorsque l'agent de chloruration est le phosgène, le disphogène ou le triphosgène, on utilise un catalyseur

choisi dans le groupe constitué par les amides N,N-alkyldisubstitués tels que la diméthylformamide, et de préférence la diisobutylformamide ou la dibutylformamide.

Selon une autre variante de l'invention, X représente un groupement activant choisi dans le groupe constitué par un radical hétérocyclique azoté conjugué, tel que le radical
5 imidazolyle, un radical R-C(O)-O-, tel que le radical pivaloyloxy, un radical R-O-C(O)-O-, dans lequel R représente un radical alkyle linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé en C₁-C₆, tel que le radical tertibutyle, isobutyle, isopropényle, néopentyle. Lorsque X représente un tel groupement, le radical hydroxyle de l'acide de formule (II) peut être substitué lors de l'étape b) par réaction avec un chlorure d'acide ou un chloroformiate ou
10 par réaction avec le carbonyldiimidazole dans le cas où X représente le radical imidazolyle.

La présente invention concerne aussi l'utilisation de composés de formule (I), pour augmenter le caractère hydrophobe de polymères comportant des fonctions amines par
15 réaction desdites fonctions amines avec la fonction carbonyle activée des composés de formule (I) pour former des liaisons amides. On obtient alors un polymère partiellement ou totalement greffé dont l'hydrophobie est augmentée. La liaison vinylique peut ensuite réagir avec un autre composé mono ou polyfonctionnel.

Le composé de formule (I) peut ainsi être utilisé pour imperméabiliser à l'eau et/ou
20 perméabiliser à la vapeur d'eau des fibres textiles naturelles, notamment des fibres de laine ou de soie, comportant des fonctions amines par formation de liaisons amides entre lesdites fonctions amines des fibres textiles naturelles avec la fonction carbonyle activée du composé de formule (I).

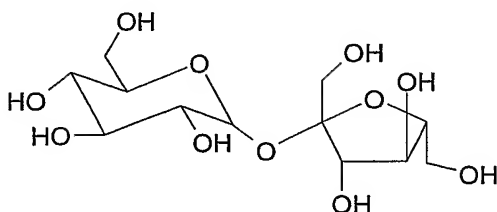
Le greffage, du composé de formule (I), peut être effectué selon des techniques connues,
25 par exemple par trempage.

En parallèle ou conjointement, la présente invention concerne aussi l'utilisation d'un composé de formule (I), pour augmenter le caractère hydrophobe de polymères comportant des fonctions hydroxyles par réaction desdites fonctions hydroxyles avec la
30 fonction carbonyle activée dudit composé de formule (I) pour former une liaison ester. On obtient alors un polymère partiellement ou totalement greffé dont l'hydrophobie est

augmentée. La liaison vinylique peut ensuite éventuellement réagir avec un autre composé mono ou polyfonctionnel.

Le greffage, du composé de formule (I), peut être effectué selon des techniques classiques.

- 5 Ainsi, le composé de formule (I) peut être utilisé pour modifier la réactivité d'oligosaccharides par greffage. Par exemple, on peut modifier le motif saccharose, de formule :



- 10 par réaction partielle en milieux aqueux du composé de formule (I), notamment de l'acide pentanedioïque monoundec-10-ényl ester monochlorure, avec le motif saccharose, dont les fonctions hydroxyles ne sont pas protégées, suivi d'un greffage par réaction avec la liaison vinylique de silanes comportant au moins une fonction -Si-H pour conduire à des tensioactifs imperméabilisants.

- Notamment, le saccharose, dont les fonctions hydroxyles ne sont pas protégées, peut être
15 estérifié par ajout du composé de formule (I), par exemple de l'acide pentanedioïque monoundec-10-ényl ester monochlorure, sous agitation, à une solution aqueuse de saccharose, avantageusement à 60 % en poids de saccharose par rapport au poids total du mélange, ajustée à un pH basique, avantageusement d'environ 10, par ajout d'une solution de soude.

20

- La présente invention concerne enfin un support à base de fibres textiles naturelles comportant des fonctions hydroxyles et/ou amines sur lequel est greffé au moins un composé de formule (I) selon l'invention, par formation d'une liaison ester et/ou amide avec lesdites fonctions hydroxyles et/ou amines dudit support, à l'exception des supports
25 à base de fibres cellulosiques. Les fibres textiles naturelles sont avantageusement des fibres de soie ou de laine.

Le composé de formule (I) peut être greffé sur ledit support par toute technique de greffage connue de l'homme de métier, telle que par exemple le greffage par solvant ou par trempage. Par exemple, si ledit support est une matière textile, le brevet FR 693 803

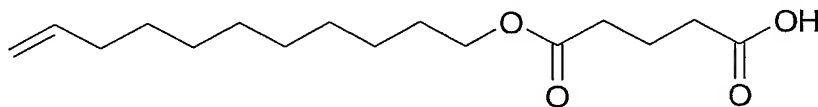
décrit un procédé dans lequel on immerge cette matière textile dans une solution comprenant un agent estérifiant, dans un solvant apolaire neutre vis-à-vis de la matière textile, puis on la presse, on la sèche et enfin on la soumet pendant environ 6 heures à une température supérieure à 35 °C, de préférence à une température comprise entre 70 et 100°C.

L'exemple suivant illustre la présente invention sans toutefois en limiter la portée.

Exemple : Procédé de synthèse de l'acide pentanedioïque monoundec-10-énylester monochlorure

1 mol d'anhydride glutarique ($C_5H_6O_3$, $M=114,1$ g/mol) est chargée à température ambiante, c'est-à-dire environ 25°C, dans un réacteur. Cet anhydride glutarique est chauffé jusqu'à une température de 95°C puis on ajoute rapidement, à cette température d'environ 95°C, une mole d'undécénol ($C_{11}H_{22}O$, $M=170,3$ g/mol). Lors de l'addition de l'undécénol, la température du mélange chute jusqu'à environ 75°C. Le mélange est ensuite chauffé jusqu'à une température de 110°C. Au début du chauffage, on observe une forte exothermie, il faut veiller à ce que la température du mélange ne dépasse pas 120°C. Le mélange est maintenu 1h30 à la température de 110°C.

On obtient ainsi l'acide de formule :



Cet acide est ensuite transformé en chlorure d'acyle par phosgénation.

On ajoute dans le mélange obtenu précédemment, toujours maintenu à une température de 110°C, 0,07% en mole du catalyseur diisobutylformamide puis 1,5 équivalents molaire de phosgène. Le mélange ainsi obtenu est ensuite maintenu à une température de 110°C jusqu'à la fin du dégagement gazeux d'acide chlorhydrique, soit environ pendant 1h30.

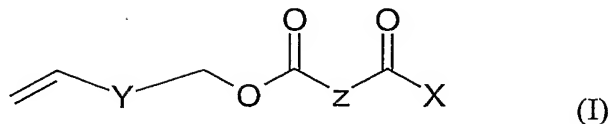
Ce mélange est ensuite refroidi jusqu'à une température de 40-45°C puis il subit un dégazage de l'azote à une température de 40-45°C. Enfin, le mélange dégazé est refroidi jusqu'à une température de 20-25°C.

On obtient l'acide pentanedioïque monoundéc-10-ényl ester monochlorure avec un rendement molaire de 98%. Le composé ainsi obtenu est un liquide de coloration marron. La conformité de la structure du composé obtenu est confirmée par identification par spectroscopie RMN¹H. La pureté du composé, mesurée par argentimétrie, est de

5 97,7% p/p.

REVENDICATIONS

- 5 1. Composé de formule (I)



dans laquelle

X représente un groupement activant la fonction carbonyle située en alpha ;

- Y représente un radical aliphatique en C₆-C₂₀ saturé, linéaire ou ramifié, éventuellement
10 substitué par un ou plusieurs radicaux alcoxy en C₁-C₁₀ ; et
Z représente un radical aliphatique en C₂-C₁₀ linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé.

2. Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce que X représente un atome de
chlore, de brome ou de fluor, avantageusement le chlore.

15

3. Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce que X représente un groupement
activant choisi dans le groupe constitué par un radical hétérocycle azoté, un radical R-
C(O)-O-, et un radical R-O-C(O)-O-, dans lequel R représente un radical alkyle linéaire
ou ramifié, saturé ou insaturé en C₁-C₆.

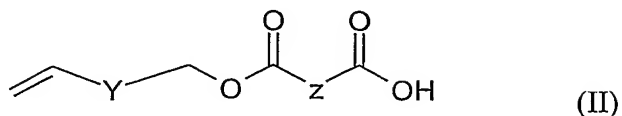
20

4. Composé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que
Z représente un radical aliphatique choisi dans le groupe constitué par -(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-,
-CH₂-CH(CH₃)-CH₂- et -CH₂-C(CH₃)₂-CH₂-.

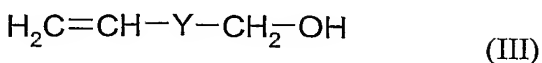
- 25 5. Composé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que
Z représente le radical aliphatique -(CH₂)₃- et Y représente le radical octanediyle, de
formule -(CH₂)₈-.

6. Procédé de synthèse du composé de formule (I) selon l'une quelconque des
30 revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes successives
suivantes :

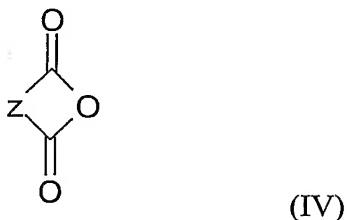
a) formation d'un acide de formule (II)



par réaction d'acylation d'un alcool de formule (III)



5 avec un anhydride d'acide de formule (IV)



dans lesquelles Z, Y et n ont les mêmes significations que celles données pour la formule (I) ;

b) formation du produit de formule (I) par substitution du radical -OH de
10 l'acide de formule (II) par un radical X, où X a la même signification que celle donnée pour la formule (I).

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que la réaction de synthèse de
l'étape a) est réalisée par mélange à une température comprise entre 80 et 120°C de
15 l'anhydride d'acide de formule (IV) et de l'alcool de formule (III).

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que suite audit mélange de
l'anhydride d'acide de formule (IV) et de l'alcool de formule (III), la température du
milieu réactionnel est maintenue à une température comprise entre 70 et 120°C.

20 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 8, caractérisé en ce que
l'anhydride d'acide de formule (IV) est choisi dans le groupe constitué par l'anhydride
succinique, l'anhydride glutarique, l'anhydride 3-méthyl-glutarique et l'anhydride 3,3-
diméthyl-glutarique.

25 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 9, caractérisé en ce que X
représente le chlore.

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que à l'étape b), on utilise un agent de chloruration choisi dans le groupe constitué par le phosgène, le diphosgène, le triphosgène, le chlorure de thionyle et le chlorure d'oxalyle.

5

12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que lorsque l'agent de chloruration est le phosgène, le diphosgène ou le triphosgène, on utilise un catalyseur choisi dans le groupe constitué par les amides N,N-alkyldisubstituées.

10 13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 9, caractérisé en ce que X représente un groupement activant choisi dans le groupe constitué par un radical hétérocycle azoté, un radical $R-C(O)-O-$, et un radical $R-O-C(O)-O-$, dans lequel R représente un radical alkyle linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé en C_1-C_6 .

15 14. Utilisation d'un composé de formule (I) selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, pour augmenter le caractère hydrophobe de polymères comportant des fonctions amines par réaction desdites fonctions amines avec ledit composé de formule (I) pour former une liaison amide.

20 15. Utilisation selon la revendication 14, pour imperméabiliser à l'eau et/ou perméabiliser à la vapeur d'eau des fibres textiles naturelles, notamment des fibres de laine ou de soie.

25 16. Utilisation d'un composé de formule (I) selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, pour augmenter le caractère hydrophobe de polymères comportant des fonctions hydroxyles par réaction desdites fonctions hydroxyles avec ledit composé de formule (I) pour former une liaison ester.

30 17. Utilisation d'un composé de formule (I) selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, pour modifier la réactivité d'oligosaccharides par greffage dudit composé de formule (I) au niveau d'au moins une fonction hydroxyle dudit saccharose par formation d'une liaison ester.

18. Support à base de fibres textiles naturelles comportant des fonctions hydroxyles et/ou amines sur lequel est greffé au moins un composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 par formation d'une liaison ester et/ou amide avec lesdites fonctions hydroxyles et/ou amines dudit support, à l'exception des supports à base de fibres cellulosiques.

19. Support selon la revendication 18, caractérisé en ce que les fibres textiles naturelles sont des fibres de soie ou de laine.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR2005/000123

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07C69/716 D06M13/188

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C07C D06M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, INSPEC, COMPENDEX, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 992 292 A (FINLEY JOHN W ET AL) 12 February 1991 (1991-02-12)	1,2,4
A	composé (13), colonne 7example 8 -----	3,5
X	US 5 830 835 A (DENUTTE HUGO ROBERT GERMAIN ET AL) 3 November 1998 (1998-11-03) example 4 -----	1,6-8
X	US 5 649 979 A (PAGET WALTER ET AL) 22 July 1997 (1997-07-22) composés b,c,d,e,g,h,i, et j aux colonnes 11-12 schéma 1, col.6claims 1-4; exemples 2,6 -----	1,4
X	US 2002/112641 A1 (NARUSE HIDEAKI ET AL) 22 August 2002 (2002-08-22) s-119, page 9, colonne de gauche ----- -/--	1

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 May 2005

Date of mailing of the international search report

01/06/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Seelmann, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR2005/000123

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	EP 0 619 293 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 12 October 1994 (1994-10-12) page 4, line 23 - line 47; claims; examples 1,3 -----	1,2,6-13 3-5
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1996, no. 06, 28 June 1996 (1996-06-28) & JP 08 044021 A (FUJI PHOTO FILM CO LTD), 16 February 1996 (1996-02-16) composés S-17, S-19, colonne 9 et S-26, S-27, colonne 11 du brevet japonais abstract -----	1
Y	FR 693 803 A (ALEXANDER NATHANSOHN) 25 November 1930 (1930-11-25) cited in the application the whole document -----	14-19
Y	US 2 986 445 A (KOENIG NATHAN H) 30 May 1961 (1961-05-30) en particulier colonne 4, lignes 19-22 the whole document -----	14-19
X	DATABASE CHEMABS CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; S. DAD ET AL.: "Preparation and cyclo-depolymerization of some olefin-containing polyesters via olefin metathesis" XP002297549 Database accession no. 2000:208252 abstract & POLYMER PREPRINTS, vol. 41, no. 1, 2000, pages 466-467, -----	1
X	E. BALAUX ET AL.: "Synthesis of succinic diesters via reductive coupling of alpha-haloesters using samarium (II) iodide and HMPA" TETRAHEDRON LETTERS, vol. 37, no. 6, 1996, pages 801-804, XP002297546 équation (1), page 801; équation (3) et tableau 1, entrée a, page 802; équation et tableau 2, entrée a, page 803 ----- -/--	1,3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR2005/000123

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	K. NAGAI ET AL.: "Polymerization of surface-active monomers." POLYMER, vol. 33, no. 24, 1992, pages 5303-5308, XP002297547 mode de préparation du composé (1); composés (2a), (2b) dans le schéma 1 en page 5304 ainsi que leurs modes de préparation, même page, colonne de droite -----	1,6-8
A	A.LEYDET ET AL.: "Polyanion inhibitors of human immunodeficiency virus and other viruses." JOURNAL OF MEDICINAL CHEMISTRY, vol. 38, 1995, pages 2433-2440, XP002297548 schéma 2 correspondant à la réaction de préparation des composés 7m et 8m ainsi que le schéma 3; procédure générale de synthèse fournie en page 2437, colonne de droite. -----	6,9
X	G.W.DAWSON ET AL.: "Structure activity studies on aphid alarm pheromone derivatives and their field use against transmission of barley yellow dwarf virus" PESTICIDE SCIENCE, vol. 22, no. 1, 1988, pages 17-30, XP002297551 page 19, paragraphe 2.2.1 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR2005/000123

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4992292	A	12-02-1991	US 4927658 A	22-05-1990
			US 5169665 A	08-12-1992
			AU 4908290 A	23-08-1990
			CA 2005750 A1	16-08-1990
			CN 1044935 A	29-08-1990
			EP 0383606 A1	22-08-1990
			HU 55974 A2	29-07-1991
			JP 2261361 A	24-10-1990
			NO 900740 A	17-08-1990
			PT 93189 A	31-08-1990
			US 5266346 A	30-11-1993
			ZA 9000481 A	31-10-1990
US 5830835	A	03-11-1998	US 5559088 A	24-09-1996
			CA 2226344 A1	30-01-1997
			EP 0843717 A1	27-05-1998
			WO 9703173 A1	30-01-1997
US 5649979	A	22-07-1997	US 5726345 A	10-03-1998
			AU 684804 B2	08-01-1998
			AU 7194094 A	28-02-1995
			BR 9405545 A	25-05-1999
			CN 1113388 A ,C	13-12-1995
			DE 69428978 D1	13-12-2001
			DE 69428978 T2	18-07-2002
			EP 0668904 A1	30-08-1995
			WO 9504809 A1	16-02-1995
			JP 8502522 T	19-03-1996
			JP 3112089 B2	27-11-2000
US 2002112641	A1	22-08-2002	JP 2002047437 A	12-02-2002
EP 0619293	A	12-10-1994	JP 3139206 B2	26-02-2001
			JP 6293703 A	21-10-1994
			DE 69411306 D1	06-08-1998
			DE 69411306 T2	05-11-1998
			EP 0619293 A1	12-10-1994
			US 5510513 A	23-04-1996
JP 08044021	A	16-02-1996	NONE	
FR 693803	A	25-11-1930	DE 572613 C	22-03-1933
			DE 535283 C	08-10-1931
			DE 542186 C	21-01-1932
			DE 553006 C	20-06-1932
			DE 525300 C	21-05-1931
			DE 521029 C	18-03-1931
			DE 616722 C	03-08-1935
			DE 619228 C	25-09-1935
			GB 355256 A	17-08-1931
			US 2130150 A	13-09-1938
			NL 31735 C	
			GB 356878 A	17-09-1931
US 2986445	A	30-05-1961	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR2005/000123

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C07C69/716 D06M13/188

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C07C D06M

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, INSPEC, COMPENDEX, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 4 992 292 A (FINLEY JOHN W ET AL) 12 février 1991 (1991-02-12)	1,2,4
A	composé (13), colonne 7 exemple 8 -----	3,5
X	US 5 830 835 A (DENUTTE HUGO ROBERT GERMAIN ET AL) 3 novembre 1998 (1998-11-03) exemple 4 -----	1,6-8
X	US 5 649 979 A (PAGET WALTER ET AL) 22 juillet 1997 (1997-07-22) composés b,c,d,e,g,h,i, et j aux colonnes 11-12 schéma 1, col.6 revendications 1-4; exemples 2,6 ----- -/--	1,4

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

24 mai 2005

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

01/06/2005

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Seelmann, M

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De la Recherche Internationale No
PCT/FR2005/000123

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 2002/112641 A1 (NARUSE HIDEAKI ET AL) 22 août 2002 (2002-08-22) s-119, page 9, colonne de gauche -----	1
X	EP 0 619 293 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 12 octobre 1994 (1994-10-12) page 4, ligne 23 - ligne 47; revendications; exemples 1,3 -----	1,2,6-13
A		3-5
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1996, no. 06, 28 juin 1996 (1996-06-28) & JP 08 044021 A (FUJI PHOTO FILM CO LTD), 16 février 1996 (1996-02-16) composés S-17, S-19, colonne 9 et S-26, S-27, colonne 11 du brevet japonais abrégé -----	1
Y	FR 693 803 A (ALEXANDER NATHANSOHN) 25 novembre 1930 (1930-11-25) cité dans la demande le document en entier -----	14-19
Y	US 2 986 445 A (KOENIG NATHAN H) 30 mai 1961 (1961-05-30) en particulier colonne 4, lignes 19-22 le document en entier -----	14-19
X	DATABASE CHEMABS CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; S. DAD ET AL.: "Preparation and cyclo-depolymerization of some olefin-containing polyesters via olefin metathesis" XP002297549 Database accession no. 2000:208252 abrégé & POLYMER PREPRINTS, vol. 41, no. 1, 2000, pages 466-467, -----	1
X	E. BALAUX ET AL.: "Synthesis of succinic diesters via reductive coupling of alpha-haloesters using samarium (II) iodide and HMPA" TETRAHEDRON LETTERS, vol. 37, no. 6, 1996, pages 801-804, XP002297546 équation (1), page 801; équation (3) et tableau 1, entrée a, page 802; équation et tableau 2, entrée a, page 803 -----	1,3
	----- -/--	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dep. de l'Innovation No
PCT/FR2005/000123

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	K. NAGAI ET AL.: "Polymerization of surface-active monomers." POLYMER, vol. 33, no. 24, 1992, pages 5303-5308, XP002297547 mode de préparation du composé (1); composés (2a), (2b) dans le schéma 1 en page 5304 ainsi que leurs modes de préparation, même page, colonne de droite -----	1,6-8
A	A.LEYDET ET AL.: "Polyanion inhibitors of human immunodeficiency virus and other viruses." JOURNAL OF MEDICINAL CHEMISTRY, vol. 38, 1995, pages 2433-2440, XP002297548 schéma 2 correspondant à la réaction de préparation des composés 7m et 8m ainsi que le schéma 3; procédure générale de synthèse fournie en page 2437, colonne de droite. -----	6,9
X	G.W.DAWSON ET AL.: "Structure activity studies on aphid alarm pheromone derivatives and their field use against transmission of barley yellow dwarf virus" PESTICIDE SCIENCE, vol. 22, no. 1, 1988, pages 17-30, XP002297551 page 19, paragraphe 2.2.1 -----	1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Devisé Internationale No

PCT/FR2005/000123

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4992292	A	12-02-1991	US 4927658 A US 5169665 A AU 4908290 A CA 2005750 A1 CN 1044935 A EP 0383606 A1 HU 55974 A2 JP 2261361 A NO 900740 A PT 93189 A US 5266346 A ZA 9000481 A	22-05-1990 08-12-1992 23-08-1990 16-08-1990 29-08-1990 22-08-1990 29-07-1991 24-10-1990 17-08-1990 31-08-1990 30-11-1993 31-10-1990
US 5830835	A	03-11-1998	US 5559088 A CA 2226344 A1 EP 0843717 A1 WO 9703173 A1	24-09-1996 30-01-1997 27-05-1998 30-01-1997
US 5649979	A	22-07-1997	US 5726345 A AU 684804 B2 AU 7194094 A BR 9405545 A CN 1113388 A ,C DE 69428978 D1 DE 69428978 T2 EP 0668904 A1 WO 9504809 A1 JP 8502522 T JP 3112089 B2	10-03-1998 08-01-1998 28-02-1995 25-05-1999 13-12-1995 13-12-2001 18-07-2002 30-08-1995 16-02-1995 19-03-1996 27-11-2000
US 2002112641	A1	22-08-2002	JP 2002047437 A	12-02-2002
EP 0619293	A	12-10-1994	JP 3139206 B2 JP 6293703 A DE 69411306 D1 DE 69411306 T2 EP 0619293 A1 US 5510513 A	26-02-2001 21-10-1994 06-08-1998 05-11-1998 12-10-1994 23-04-1996
JP 08044021	A	16-02-1996	AUCUN	
FR 693803	A	25-11-1930	DE 572613 C DE 535283 C DE 542186 C DE 553006 C DE 525300 C DE 521029 C DE 616722 C DE 619228 C GB 355256 A US 2130150 A NL 31735 C GB 356878 A	22-03-1933 08-10-1931 21-01-1932 20-06-1932 21-05-1931 18-03-1931 03-08-1935 25-09-1935 17-08-1931 13-09-1938 17-09-1931
US 2986445	A	30-05-1961	AUCUN	